

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroshi SHINGAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-185496	June 20, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak
Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



F070005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PRO
09/883199



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月20日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-185496

出 願 人
Applicant(s):

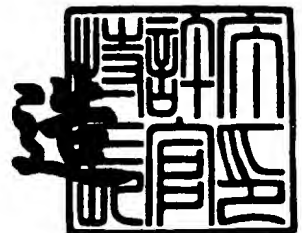
ティーディーケイ株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 5月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P141

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 新開 浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 井上 弘康

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 加藤 達也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 宇都宮 肇

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体および光記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 相変化型の記録層を有し、この記録層に形成される記録マークの最短長さが 3 5 0 nm 以下であり、この記録層が、主成分として S b を含有する光記録媒体。

【請求項 2】 前記記録層が、主成分としてさらに T e および／または I n を含有する請求項 1 の光記録媒体。

【請求項 3】 前記記録層が、G e、N および希土類元素から選択される少なくとも 1 種を副成分として含有する請求項 1 または 2 の光記録媒体。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかの光記録媒体に対し、高パワーと低パワーとの間でパワー変調された記録光を照射することにより、記録層に非晶質の記録マークを形成する方法であって、

後端の少なくとも一部が前端に向かって凸状である最短記録マークを形成する光記録方法。

【請求項 5】 記録マーク後端における前記凸状の形状を、記録光照射により溶融した領域を結晶化させることにより形作る請求項 4 の光記録方法。

【請求項 6】 最短記録マークの長さを M_L とし、記録光の波長を λ とし、記録光学系の対物レンズの開口数を N A としたとき、

$$M_L \leq 0.4 \lambda / N A$$

となるように最短記録マークを形成する請求項 4 または 5 の光記録方法。

【請求項 7】 最短記録マークの幅を M_W 、長さを M_L としたとき、

$$M_W / M_L > 1$$

となるように最短記録マークを形成する請求項 4 ～ 6 のいずれかの光記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微小な記録マークが形成される相変化型光記録媒体と、この媒体に記録する方法とに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型のものは、レーザービームを照射することにより記録層の結晶状態を変化させて記録を行い、このような状態変化に伴う記録層の反射率変化を検出することにより再生を行うものである。相変化型の光記録媒体は単一のレーザービームの強度を変調することによりオーバーライトが可能であり、また、駆動装置の光学系が光磁気記録媒体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

【 0 0 0 3 】

相変化型の記録層には、結晶質状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Te系やGe-Sb-Te系等のカルコゲナイド系材料が用いられることが多い。また、この他、最近、カルコパイライトと呼ばれる化合物を応用することが提案されている。カルコパイライト型化合物は化合物半導体材料として広く研究され、太陽電池などにも応用されている。カルコパイライト型化合物は、化学周期律表を用いるとIb-IIIb-VIb₂やIIb-IVb-Vb₂で表わされる組成であり、ダイヤモンド構造を2つ積み重ねた構造を有する。カルコパイライト型化合物はX線構造解析によって容易に構造を決定することができ、その基礎的な特性は、例えば月刊フィジクスvol.8, No.8, 1987, pp-441や、電気化学vol.56, No.4, 1988, pp-228などに記載されている。これらのカルコパイライト型化合物の中で特にAgInTe₂は、SbやBiを用いて希釈することにより、線速度7m/s前後の光記録媒体の記録層材料として使用できることが知られている（特開平3-240590号公報、同3-99884号公報、同3-82593号公報、同3-73384号公報、同4-151286号公報等）。このようなカルコパイライト型化合物を用いた相変化型光記録媒体の他、特開平4-267192号公報や特開平4-232779号公報、特開平6-166268号公報には、記録層が結晶化する際にAgSbTe₂相が生成する相変化型光記録媒体が開示されている。

【 0 0 0 4 】

一般に相変化型光記録媒体において情報を記録する際には、まず、記録層全体を結晶質状態としておき、記録層が融点以上まで昇温されるような高パワー（記録パワー）のレーザービームを照射する。記録パワーが加えられた部分では記録層が溶融した後、急冷され、非晶質の記録マークが形成される。一方、記録マークを消去する際には、記録層がその結晶化温度以上であってかつ融点未満の温度まで昇温されるような比較的低パワー（消去パワー）のレーザービームを照射する。消去パワーが加えられた記録マークは、結晶化温度以上まで加熱された後、徐冷されることになるので、結晶質に戻る。したがって、相変化型光記録媒体では、単一の光ビームの強度を変調することにより、オーバーライトが可能である。

【0005】

相変化型光記録媒体等の光記録媒体は、磁気記録媒体に比べ一般に記録密度を高くすることができるが、近年、画像等の膨大な情報の処理のために、さらに記録密度を高くして、媒体1枚当たりの記録容量を向上させると共に、データ転送レートを向上させることが必要とされている。単位面積あたりの記録密度を高くするためには、記録マーク長を縮めることが有効である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、相変化材料として一般的なGe-Sb-Te系材料からなる記録層に、様々な寸法の記録マークを形成し、透過型電子顕微鏡により観察する実験を行った。その結果、記録マーク後端の近傍に粗大な結晶粒が生成して、記録マークを大きく歪めると共に、記録マーク後端の位置を変えてしまうことがわかった。この結晶粒の生成パターンはランダムであり、歪みのパターンや後端位置のずれが各記録マークによって異なるので、記録マークを読み出す際に補正を行う方法は採用できない。記録マークの形状や寸法のばらつきが記録マーク長に対し相対的に大きいと、ジッターが著しく増大してしまう。

【0007】

上記実験の結果から、本発明者らは、Ge-Sb-Te系記録層において生じる粗大結晶粒による記録マーク形状や寸法のばらつきが、記録マーク長が特定の

値以下、具体的には350nm以下、特に300nm以下、さらには250nm以下と短くなったときに臨界的にジッターの著増を引き起こすことを見いだした。

【0008】

また、本発明者らは、記録マーク長が上記特定の値以下になると、相変化型記録層に形成した記録マークの熱的安定性が臨界的に低くなり、高温環境下での保存により記録マークが結晶化しやすくなって、信頼性が低くなってしまふことを見いだした。

【0009】

また、転送レートを向上させるためには、記録マークを短くする方法のほか、線速度を速くすることが有効である。記録マークを短くする場合および線速度を速くする場合のいずれにおいても、非晶質記録マークの消去（再結晶化）が比較的短時間で行えるように、記録層の組成を結晶転移速度の比較的速いものとする必要がある。しかし、結晶転移速度の速い記録層は、比較的高温の環境において容易に結晶化してしまふため、保存信頼性が低いという問題がある。

【0010】

本発明の目的は、微小記録マークが形成される相変化型光記録媒体において、形状および寸法の安定した微小記録マークの形成を可能にすることである。本発明の他の目的は、形状および寸法の安定した微小記録マークの熱的安定性を向上させ、信頼性の高い相変化型光記録媒体を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記（１）～（７）の本発明により達成される。

（１） 相変化型の記録層を有し、この記録層に形成される記録マークの最短長さが350nm以下であり、この記録層が、主成分としてSbを含有する光記録媒体。

（２） 前記記録層が、主成分としてさらにTeおよび／またはInを含有する上記（１）の光記録媒体。

（３） 前記記録層が、Ge、Nおよび希土類元素から選択される少なくとも1種を副成分として含有する上記（１）または（２）の光記録媒体。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかの光記録媒体に対し、高パワーと低パワーとの間でパワー変調された記録光を照射することにより、記録層に非晶質の記録マークを形成する方法であって、

後端の少なくとも一部が前端に向かって凸状である最短記録マークを形成する光記録方法。

(5) 記録マーク後端における前記凸状の形状を、記録光照射により溶融した領域を結晶化させることにより形作る上記(4)の光記録方法。

(6) 最短記録マークの長さを M_L とし、記録光の波長を λ とし、記録光学系の対物レンズの開口数を NA としたとき、

$$M_L \leq 0.4 \lambda / NA$$

となるように最短記録マークを形成する上記(4)または(5)の光記録方法。

(7) 最短記録マークの幅を M_W 、長さを M_L としたとき、

$$M_W / M_L > 1$$

となるように最短記録マークを形成する上記(4)～(6)のいずれかの光記録方法。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、以下に説明する実験を行った。まず、スパッタ法により形成した $Ge_2Sb_2Te_5$ からなる相変化型記録層に、長さ250nmの記録マークを形成し、透過型電子顕微鏡写真を撮影した。なお、本明細書における記録マーク長は、媒体の線速と記録周波数とから求めた値である。その結果、各記録マークの後端付近に、記録マーク長の半分程度にも達する径の粗大な結晶粒が認められた。それぞれの記録マーク付近で、上記粗大結晶粒の大きさや存在個数などが様々であったため、記録マーク長がばらついていた。記録マーク長をばらつかせている粗大な結晶粒の粒径は、数十ナノメートルから百ナノメートル程度なので、長さ250nmの記録マークに対する影響は大きい。

【0013】

一方、本発明で限定する組成をもつ記録層、すなわち、Sb、TeおよびTbを含有する記録層にも、長さ250nmの記録マークを形成し、透過型電子顕微鏡

写真を撮影した。この写真では、記録マークの形状を歪ませる粗大な結晶粒は認められなかった。すなわち、この写真においては、記録マーク後端付近に粗大な結晶粒は存在していたが、この粗大な結晶粒の存在によって記録マークの後端形状はほとんど影響を受けておらず、記録マーク長のばらつきは小さかった。

【 0 0 1 4 】

このように、本発明で用いる記録層では、記録マーク後端付近に生成する粗大な結晶粒が、記録マーク形状および寸法にほとんど影響を与えないため、ジッターが少なく、正確な再生が可能である。

【 0 0 1 5 】

また、本発明では、前述した微小記録マークの熱安定性の低さを改善するために、Sbを主成分とする記録層に、副成分としてGe、Nおよび希土類元素の少なくとも1種を含有させる。これにより、記録層の結晶化温度が上昇し、高信頼性が実現する。

【 0 0 1 6 】

本発明は、最短長さが前記特定の値以下、すなわち350nm以下、特に300nm以下、さらには250nm以下である微小な記録マークが形成される相変化型光記録媒体に有効である。本発明が適用される光記録媒体では、記録マークの形成方法およびその読み出し方法は限定されない。

【 0 0 1 7 】

なお、上記した微小な記録マークを形成する場合に、Ge-Sb-Te系記録層では粗大な結晶粒により記録マークの形状および寸法が著しい影響を受けることは、従来指摘されていない。SbおよびTeを主成分とする相変化型の記録層は公知であるが、SbおよびTeを主成分とする記録層において、上記した微小な記録マークの形状および寸法のばらつきがほとんど生じないことは、従来知られていない。

【 0 0 1 8 】

また、前記特定の値以下の長さの微小記録マークを形成する場合に、記録層構成材料の熱的安定性が極めて重要になることは、従来指摘されていない。そして、Sbを主成分とする記録層にGe、Nおよび希土類元素の少なくとも1種を添

加することにより、前記微小記録マークの熱的安定性が飛躍的に向上することは、従来知られていない。

【 0 0 1 9 】

図 1 に、記録マークの模式図を示す。本発明では、図 1 に示されるように、記録マーク後端の少なくとも一部が、記録マーク前端側に向かって凸状となるように記録マークを形成することが好ましい。なお、すべての記録マークにおいてこのような輪郭とする必要はなく、少なくとも最短記録マークの輪郭がこのような形状であればよい。

【 0 0 2 0 】

記録マークをこのような形状に形成することにより、最短記録マークにおいて長さ M_L よりも幅 M_W を大きくすることができる。なお、好ましくは $M_W/M_L \geq 1$ である。相変化型光記録媒体では、非晶質の記録マークとそれ以外の結晶質領域との間での反射率差に基づいて再生信号を得るため、長さが同じである記録マークでは幅が広いほど再生出力が高くなる。したがって本発明では、線記録密度を高くするために最短記録マークを短く設定した場合でも、十分な再生出力を確保できる。ただし、 M_W/M_L が大きすぎると、隣接トラックの記録マークを消去してしまうクロスイレーズ、隣接トラックの記録マークを読み出してしまうクロストークが発生しやすくなるので、 M_W/M_L は好ましくは 4 以下、より好ましくは 3 以下とする。

【 0 0 2 1 】

次に、記録マーク後端を上記形状とするために利用する方法、および、この方法を用いることにより $M_W > M_L$ とできる理由を説明する。

【 0 0 2 2 】

相変化型記録媒体に記録を行う際には、前述したように、少なくとも記録パワーと消去パワーとの間でパワー変調したレーザービームを照射する。記録パワーのレーザービーム照射により記録層は溶融し、記録マーク長に対応する照射時間が経過した後、レーザービームのパワーが消去パワーまで下がるため、溶融した領域は急速に冷却されて非晶質となる。このような記録マーク形成過程において、溶融領域全体を非晶質化せず一部を結晶化することにより、記録マーク後端を

上記形状とすることができる。具体的には、溶融領域の後端側（レーザービームが遠ざかる側）において冷却速度を低くすることにより、図1に示すように前記後端側を結晶化する。このようにして形成された記録マークでは、その後端の全体が記録マーク前端側に向かって凸状となることは少なく、通常、図1に示す形状となる。すなわち、記録マーク後端の中央付近に、記録トラック方向に突出する尾状部が存在する形状、例えば蝙蝠が翼を広げた形状となる。

【0023】

ところで、記録マーク形成の際に溶融領域の一部が結晶化することは、特開平9-7176号公報に記載されている。ただし、同公報では、光記録ディスクの線速度が遅い場合に記録マーク前半部分で再結晶化が生じるとし、この再結晶化を防ぐために、記録パワーレベルのレーザー光を所定のパターンでパルス状に照射することを提案している。同公報には、マーク後半部分に相当する領域へのレーザービーム照射による熱が、いったんは溶融したマーク前半部分に相当する領域に伝導し、その結果、マーク前半部分が急冷されないために再結晶化が生じる旨が記載されている。また、特開平11-232697号公報では、上記特開平9-7176号公報に記載された作用による再結晶化を、セルフイレーズと呼んでいる。

【0024】

上記各公報に示されるように、記録マーク形成の際に溶融領域の前端部が上記セルフイレーズにより結晶化すること、および、この結晶化が記録マーク前端部の形状に影響を与えることは知られている。しかし、上記特開平9-7176号公報に示されるように、従来はセルフイレーズが記録マーク形状に与える影響を防ぐことが重要であった。

【0025】

これに対し、上記セルフイレーズと同様な作用を溶融領域後端側において積極的に働かせ、これにより溶融領域後端側を結晶化すれば、記録マーク後端を図1に示されるような形状とすることができる。溶融領域後端側においてセルフイレーズ機能を働かせるためには、例えば、溶融領域の後ろ側に照射されるレーザービームのパワーおよびその照射時間を制御すればよい。溶融領域の後ろ側に照射

されたレーザービームによる熱は、溶融領域内の後端側に伝導するため、このときの照射パワーおよびその照射時間を制御することにより、溶融領域後端部における冷却速度を調整でき、その結果、溶融領域後端部における結晶化領域の長さを制御できる。溶融領域後端側においてセルフイレース作用を働かせる場合、結晶化は主として記録マークの長さ方向において生じ、記録マークの幅方向においてはほとんど生じない。したがって、記録パワーレベルを比較的高くすることにより比較的幅広でかつその幅に対応した比較的長い溶融領域を形成し、次いで、この溶融領域後端部をセルフイレースにより結晶化させて所定長さの非晶質記録マークを形成することで、長さに対し幅が相対的に大きい記録マークを形成することができる。

【 0 0 2 6 】

次に、溶融領域後端側におけるセルフイレース作用を制御する具体的方法について説明する。

【 0 0 2 7 】

まず、記録パルスストラテジについて説明する。一般に、相変化型光記録媒体に記録する際には、記録パワーを記録マークの長さに対応して連続的に照射するのではなく、前記特開平 9 - 7 1 7 6 号公報に記載されているように、記録マーク形状の制御のため、複数のパルスからなるパルス列に分割して照射する場合が多い。この場合のパルス分割の具体的構成を、一般に記録パルスストラテジと呼ぶ。記録パルスストラテジの例を、図 2 に示す。図 2 には、NRZ I 信号の 5 T 信号に対応する記録パルス列を例示してある。同図において、 T_{top} は先頭パルスの幅であり、 T_{mp} は先頭パルス以外のパルス（マルチパルスともいう）の幅であり、 T_{cl} は最後尾パルスの後ろに付加された下向きパルス（クーリングパルスともいう）の幅である。これらのパルス幅は、通常、基準クロック幅（1 T）で規格化した値で表示される。図示する記録パルスストラテジでは、クーリングパルスを含むすべての下向きパルスのパワー（バイアスパワー P_b ）を消去パワー P_e よりも低く設定している。

【 0 0 2 8 】

このような記録パルスストラテジによりレーザービームのパワー変調を行う場

合において、溶融領域後端側におけるセルフイレース作用を制御するには、記録パワー P_w 、 T_{mp} 、クーリングパルスのパワー（図示例ではバイアスパワー P_b ）、 T_{cl} および消去パワー P_e の少なくとも 1 つを制御すればよい。具体的には、記録層の組成や媒体の構造など、溶融領域の結晶化に關与する要素に応じて適宜選択すればよいが、通常、少なくとも記録パワー P_w 、消去パワー P_e および T_{cl} の少なくとも 1 つを制御することが好ましい。

【0029】

このようにセルフイレース作用により記録マーク長を制御すれば、記録マーク幅設定の自由度が高くなる。例えば、記録パワーおよび記録パワー照射後のパワー（クーリングパルスパワーおよび／または消去パワー）をいずれも高くすることにより、すなわち、大面積を溶融させ、かつ、溶融領域後端部における結晶化面積を大きくすることにより、幅広の記録マークを所定の長さに形成でき、一方、記録パワーおよび記録パワー照射後のパワーをいずれも低くすることにより、すなわち、小面積を溶融させ、かつ、溶融領域後端部における結晶化面積を小さくすることにより、幅の狭い記録マークを前記所定の長さに形成できる。したがって、案内溝（グループ）内および案内溝間の領域（ランド）の一方だけを記録トラックとする場合には、記録トラックからはみ出る程度の十分に幅広の記録マークを形成することができ、また、グループおよびランドの両方を記録トラックとするランド・グループ記録に適用する場合には、記録マークが記録トラックからはみ出さない範囲で幅広の記録マークを形成できるので、いずれの場合でも高い再生出力が得られる。

【0030】

このようにセルフイレース作用を利用する場合、記録パワーを変更しても、同時に記録パワー照射後のパワーを変更すれば、記録マーク長を変化させないことが可能である。すなわち、セルフイレース作用を利用すれば、所定長さの記録マークを形成するに際し、選択できる記録パワーの幅（記録パワーマージン）が広がる。

【0031】

これに対し、記録マーク後端の形成にセルフイレース作用を利用しない場合に

は、例えば上記特開平 9 - 7 1 7 6 号公報の図 2 に示されるように、記録マーク後端部が前端部と同様なラウンド形状になってしまう。そして、その場合において記録マークを短くすると、記録マーク長の短縮に伴って記録マーク幅も縮まってしまうので、記録マークの面積が不足して十分な出力が得られなくなる。また、セルフイレース作用を利用しない場合には、記録マーク長が実質的に記録パワーだけによって決定されるので、記録パワーマージンが狭くなる。

【 0 0 3 2 】

また、記録マーク後端の形成にセルフイレース作用を利用すると、記録マークを円形や長円形に形成する場合に比べ、ジッターを小さくすることができる。この効果は、最短記録マークを形成する際に特に顕著である。記録マーク長が正確で、かつ、記録マーク幅が十分に広くても、記録マークが円形や長円形であると、溶融領域後端部のセルフイレースを利用する場合に比べジッターが大きくなってしまふ。一般には、記録マークの輪郭が凹凸のない対称性の高い形状であるほどジッターが小さくなると信じられている。記録マークを対称性の低い形状とすることによりジッターが減少することを見いだしたのは、本発明者らが初めてである。

【 0 0 3 3 】

セルフイレースを利用することにより、記録マーク長に対して相対的に記録マーク幅を大きくでき、それにより記録マーク長の短縮による再生出力低下を抑制できるので、セルフイレースを利用する記録は、最短記録マークの長さを短くする必要がある場合に特に有効である。具体的には、最短記録マークの長さを M_L とし、記録光の波長を λ とし、記録光学系の対物レンズの開口数を NA としたとき、

$$M_L \leq 0.4 \lambda / NA$$

となるように最短記録マークを形成する場合に特に有効である。溶融領域後端におけるセルフイレースを利用しないで微小な記録マークを形成する場合、記録マークが円形に近くなり、記録マーク幅も記録マーク長と同程度に狭まるため、再生出力が低くなってしまふ。本発明者らは、 $M_L \leq 0.4 \lambda / NA$ である記録マークにおいて、臨界的に再生出力が不十分となることを見いだした。これに対し

セルフイレーズを利用する方法では、記録マーク長に対し記録マーク幅を大きくできるので、 $M_L \leq 0.4 \lambda / NA$ となる場合でも十分な記録マーク幅が確保でき、その結果、十分な再生出力が得られる。

【 0 0 3 4 】

記録マーク後端付近に存在する前記粗大結晶粒は、溶融領域後端の結晶化によって形成されたものである。本発明において記録マーク長のばらつきが小さいのは、Sbを主成分とする記録層では、溶融領域後端部の冷却速度分布に応じて結晶化が生じ、冷却速度が結晶化の臨界値となる位置において結晶化が止まるためと考えられる。一方、 $Ge_2Sb_2Te_5$ 記録層において記録マーク長のばらつきが大きいのは、 $Ge_2Sb_2Te_5$ 記録層では、冷却速度の遅い領域でいったん結晶化が始まると、冷却速度が結晶化の臨界値となる位置を超えて結晶化が進んだり、前記位置の手前で結晶化が停止したりするためと考えられる。

【 0 0 3 5 】

なお、本発明の光記録媒体は、溶融領域後端付近におけるセルフイレーズ作用を利用する方法以外の記録にも適用できる。すなわち、Sbを主成分とする記録層を用いることによる効果は、溶融領域の一部を結晶化することにより記録マーク長を制御する記録方法のすべてにおいて実現する。

【 0 0 3 6 】

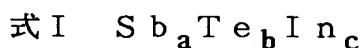
また、微小な記録マークの熱安定性を向上させる効果は、セルフイレーズ作用を利用しない場合でも実現する。

【 0 0 3 7 】

本発明の光記録媒体が有する相変化型の記録層は、主成分としてSbを含有し、好ましくは副成分としてGe、Nおよび希土類元素の少なくとも1種を含有する。ただし、主成分としてSbだけを用いると、結晶化温度が低下して熱安定性が低くなってしまうので、Teおよび/またはInを添加することが好ましく、これらのうちでは、変調度を高くできる点で特にTeが好ましい。

【 0 0 3 8 】

主成分構成元素の原子比を



で表し、

$$a + b + c = 1$$

としたとき、好ましくは

$$a = 0.3 \sim 0.9、$$

$$b = 0 \sim 0.7、$$

$$c = 0 \sim 0.7$$

であり、より好ましくは

$$a = 0.4 \sim 0.9、$$

$$b = 0 \sim 0.6、$$

$$c = 0 \sim 0.6$$

であり、さらに好ましくは

$$a = 0.5 \sim 0.9、$$

$$b = 0 \sim 0.5、$$

$$c = 0 \sim 0.5$$

である。

【0039】

式 I において、S b 含有量を表す a が小さすぎると、相変化に伴う反射率差は大きくなるが結晶転移速度が急激に遅くなって消去が困難となる。一方、a が大きすぎると、結晶化温度の低下に伴って記録マークの熱安定性が低くなってしまふ。また、a が大きすぎると、相変化に伴う反射率差が小さくなって変調度が小さくなるという問題もある。

【0040】

記録層に含有される上記副成分は、主として、非晶質記録マークの熱安定性を向上させる効果を示す。

【0041】

記録層中における Ge の含有率は、好ましくは 2.5 原子%以下、より好ましくは 1.5 原子%以下である。Ge の含有率が高すぎると、S b を主成分とする相変化型記録材料としての特性が発現しにくくなる。また、Ge を添加することにより結晶転移速度が低下するため、高転送レートを実現しにくくなる。なお、Ge

添加による熱安定性向上効果を十分に発揮させるためには、Ge含有率を好ましくは1原子%以上、より好ましくは2原子%以上とする。

【0042】

記録層にNを含有させるには、例えばAr等の希ガスに加えて窒素ガスを含有する雰囲気中でスパッタを行って記録層を形成すればよい。このときの雰囲気ガスの流量比（窒素ガス／希ガス）は、N添加による効果が十分に発現し、かつ、N含有率が過剰とならないように設定すればよいが、好ましくは2／150～8／150とする。上記流量比が低すぎると、記録層中のN含有率が低くなりすぎ、その結果、N添加による効果が不十分となる。一方、上記流量比が高すぎると、記録層中のN含有率が高くなりすぎ、その結果、相変化に伴う記録層の反射率差が小さくなって十分な変調度を得られなくなる。

【0043】

本発明で用いる希土類元素は、Y、Scおよびランタノイドである。希土類元素は、Geと異なり結晶転移速度を低下させず、Sbと同様に結晶転移速度を向上させる効果を示す。そのため、Sbの一部に替えて希土類元素を添加することにより、結晶転移速度を維持または向上させた上で、微小記録マークの熱安定性を向上させることができる。記録層中における希土類元素の含有量は、好ましくは30原子%以下、より好ましくは25原子%以下である。希土類元素含有量が多すぎると、結晶化温度が高くなりすぎる。その結果、形成直後の非晶質記録層を初期化（結晶化）することが困難となる。なお、希土類元素添加による結晶転移速度の向上効果および記録マークの熱安定性向上効果を十分に発揮させるためには、希土類元素の含有量を好ましくは1原子%以上、より好ましくは2原子%以上とする。

【0044】

記録層中には、上記した主成分および副成分のほか、必要に応じて他の元素が添加されていてもよい。このような添加元素としては、元素M（元素Mは、Au、Bi、Al、P、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Sn、PbおよびAgから選択される少なくとも1種の元素である）が挙げられる。元素Mは、書き換え耐久性を向上させる効果、具体的には、書き換への繰り返しによる消去

率の低下を抑える効果を示す。このような効果が強力であることから、元素MのうちではVおよびTaの少なくとも1種が好ましい。記録層中における元素Mの含有率は、10原子%以下であることが好ましい。元素Mの含有率が高すぎると、相変化に伴う反射率変化が小さくなって十分な変調度を得られなくなる。

【0045】

なお、Sb、TeおよびInに加え、Agを含有する相変化型記録層が知られている。しかし、本発明において変調度を高くするためには、Agを添加せずに、その代わりにTeおよび／またはIn、特にTeを添加することが好ましい。また、Ag以外の上記元素Mについても、同様な理由により、添加しないことがより好ましい。

【0046】

記録層の厚さは、好ましくは4～50nm、より好ましくは4～30nmである。記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となり、相変化に伴う反射率変化が不十分となる。一方、記録層が厚すぎると、記録層の熱容量が大きくなるため記録が困難となる。また、記録層が厚すぎると、反射率および変調度が低くなってしまふ。

【0047】

記録層の組成は、EPMAやX線マイクロアナリシス、ICPなどにより測定することができる。

【0048】

記録層の形成は、スパッタ法により行うことが好ましい。スパッタ条件は特に限定されず、例えば、複数の元素を含む材料をスパッタする際には、合金ターゲットを用いてもよく、ターゲットを複数個用いる多元スパッタ法を用いてもよい。

【0049】

本発明では、記録層の組成および記録マークの寸法のほかは特に限定されず、これらを満足する光記録媒体であれば、いずれの構造であっても適用できる。

【0050】

一般的な相変化型光記録媒体の構成例としては、例えば図3に示すように、基

体 2 上に、第 1 誘電体層 3 1、記録層 4、第 2 誘電体層 3 2、反射層 5 および保護層 6 を順次積層したものが挙げられる。この媒体では、基体 2 を通して記録再生光が照射される。

【 0 0 5 1 】

また、例えば、図 4 に示すように、基体 2 を通さずに記録再生光を照射する構成としてもよい。この場合、基体 2 側から、反射層 5、第 2 誘電体層 3 2、記録層 4、第 1 誘電体層 3 1 の順に積層し、最後に、樹脂等の透光性材料からなる保護層 6 を積層する。記録再生光は、保護層 6 を通して照射される。

【 0 0 5 2 】

【実施例】

実施例 1

基体としてスライドガラスを用い、その表面に、反射層、第 2 誘電体層、記録層および第 1 誘電体層を順次形成して、測定用サンプルを作製した。

【 0 0 5 3 】

反射層は、A r 雰囲気中においてスパッタ法により形成した。ターゲットには $A g_{98}P d_1C u_1$ (原子比) を用いた。反射層の厚さは 1 0 0 nm とした。

【 0 0 5 4 】

第 2 誘電体層は、 $A l_2O_3$ ターゲットを用いて A r 雰囲気中でスパッタ法により形成した。第 2 誘電体層の厚さは 2 0 nm とした。

【 0 0 5 5 】

記録層は、表 1 に示す主成分および副成分を有するものとした。T b または G e を含有する記録層は、S b - T e 合金ターゲットと、G e ターゲットまたは T b ターゲットとを用いる 2 元スパッタ法により、A r 雰囲気中で形成した。N を含有する記録層は、S b - T e 合金ターゲットを用いて A r + N₂ 雰囲気中で形成した。主成分中の原子比は、

$$S b : T e = 7 : 3$$

とした。記録層の厚さは 1 2 nm とした。記録層中における G e 含有率または T b 含有率を表 1 に示す。また、記録層形成の際の雰囲気ガスの流量比 (N₂/A r) を表 1 に示す。

【0056】

第1誘電体層は、ZnS（80モル%）-SiO₂（20モル%）ターゲットを用いてAr雰囲気中でスパッタ法により形成した。第1誘電体層の厚さは125nmとした。

【0057】

評価

各サンプルを加熱ステージに載せ、30℃/分で昇温しながら基体を通して光を照射し、反射率が変化する温度を測定することにより記録層の結晶化温度を求めた。この結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

サンプル No.	主成分	副成分	Ge または Tb 含有率 (原子%)	N ₂ /Ar	結晶化 温度 (℃)
1	Sb-Te	—	—	—	163
2	Sb-Te	Ge	2	—	172.5
3	Sb-Te	Ge	5	—	188.5
4	Sb-Te	Ge	10	—	218.5
5	Sb-Te	Tb	2.4	—	184
6	Sb-Te	Tb	4.0	—	230
7	Sb-Te	N	—	5/150	181
8	Sb-Te	N	—	10/150	194.5

【0059】

表1に示されるように、副成分としてGe、TbまたはNを添加することにより結晶化温度が上昇するため、熱安定性が向上する。

【0060】

実施例2

射出成形によりグループを同時形成した直径 1 2 0 mm、厚さ 1. 2 mm のディスク状ポリカーボネートを基体として用い、その表面に、実施例 1 の測定用サンプル No. 1 ~ 8 とそれぞれ同様にして反射層、第 2 誘電体層、記録層および第 1 誘電体層を順次形成して、光記録ディスクサンプル No. 1 ~ 8 を作製した。

【 0 0 6 1 】

記録層をバルクイレーザーにより初期化（結晶化）した後、各サンプルを光記録媒体評価装置に載せ、

レーザー波長：4 0 5 nm、

開口数 NA：0. 8 5、

線速：サンプルごとに異なる最適線速度、

記録信号：記録マーク長 1 7 3 nm に相当する周波数の単一信号、

の条件でオーバーライトを行った。記録パルスストラテジは、図 2 に例示するパターンとし、

$T_{top} : T_{mp} : T_{cl} = 0. 3 4 : 0. 3 4 : 0、$

マルチパルスの数 = 0

$P_w = 5. 0 \text{ mW}、$

$P_e = 1. 5 \text{ mW}、$

$P_b = 0. 1 \text{ mW}$

とした。次に、各サンプルを 8 0 °C ・ 8 0 % RH の環境下で 1 0 0 時間保存した。

【 0 0 6 2 】

保存の前後において記録マーク形成トラックの平均反射率を測定し、その変化を調べた。高温環境下での保存によって記録マークが結晶化した場合、平均反射率が変化することになる。また、比較のために、記録マーク長が 7 0 0 nm となる単一信号を記録した場合についても、同様に反射率を測定した。ただし、記録マーク長が 7 0 0 nm の場合は、トラックの平均反射率ではなく記録マークの反射率を測定した。記録マーク長を 7 0 0 nm とした場合には、すべてのサンプルで反射率の変化は認められなかったが、記録マーク長を 1 7 3 nm とした場合には、副成分を添加しない記録層を有するサンプル No. 1 においてだけ、平均反射率が変化

した。

【0063】

また、記録マーク長を150nmとし、80℃・80%RHの環境下で保存した後、平均反射率を測定したところ、サンプルNo.1では50時間の保存により平均反射率が変化したのに対し、他のサンプルでは100時間保存後にも平均反射率の変化は認められなかった。

【0064】

実施例3

実施例2で作製したサンプルNo.1～6に、10回オーバーライトを繰り返して、長さ700nmの記録マークを形成した。その後、線速度を徐々に上げながら消去パワーを照射し、消去率が25dBとなる線速度を求めた。この線速度は、消去が可能な線速度の最大値である。この線速度を消去可能線速度として、表2に示す。

【0065】

【表2】

サンプル No.	副成分	消去可能 線速度 (m/s)
1	—	13
2	Ge	12
3	Ge	11
4	Ge	8
5	Tb	17
6	Tb	25

【0066】

表2から、副成分としてTbを用いることにより、消去可能線速度が向上することがわかる。すなわち、副成分としてTbを添加することにより、熱安定性の向上に加え、結晶転移速度の向上も可能であることがわかる。なお、副成分とし

て、Y、Dy、Gdなど他の希土類元素を用いた場合も、同様な結果が得られた。

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、形状および寸法の安定した微小記録マークを相変化型光記録媒体に形成することができる。また、微小記録マークの熱的安定性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

記録マークの模式図である。

【図2】

記録パルスストラテジの例を示す図である。

【図3】

光記録媒体の構成例を示す断面図である。

【図4】

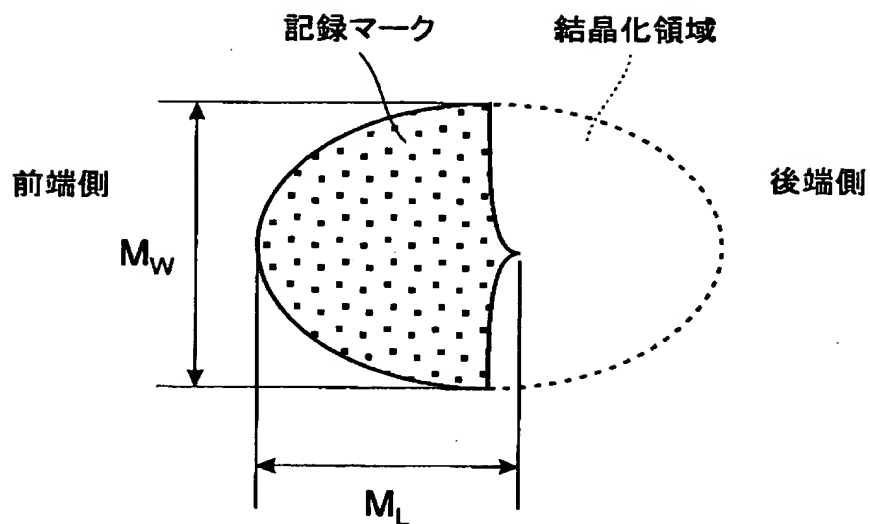
光記録媒体の構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

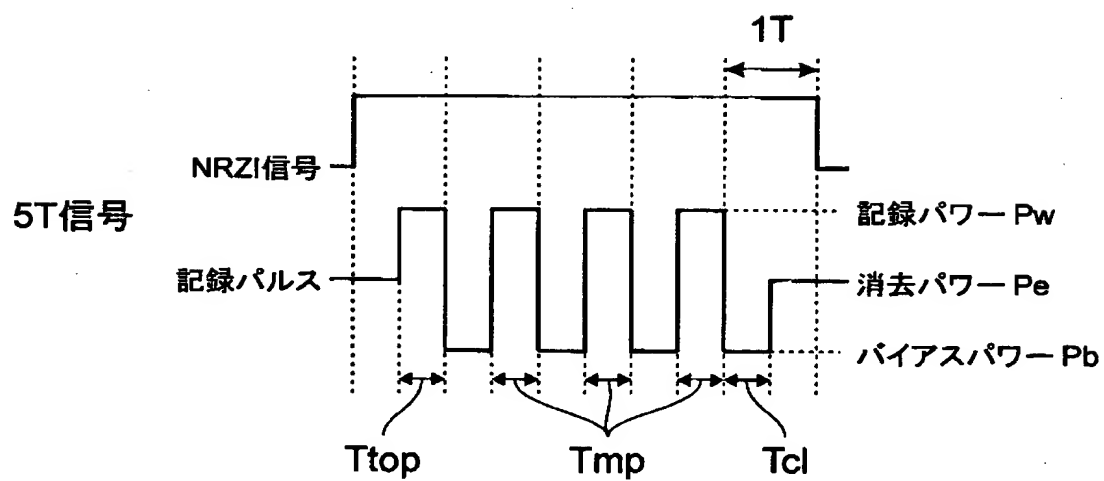
- 2 基体
- 3 1 第1誘電体層
- 3 2 第2誘電体層
- 4 記録層
- 5 反射層
- 6 保護層

【書類名】 図面

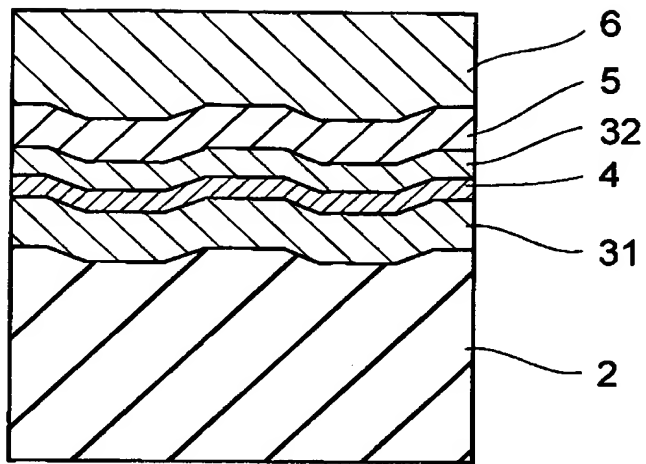
【図 1】



【図 2】



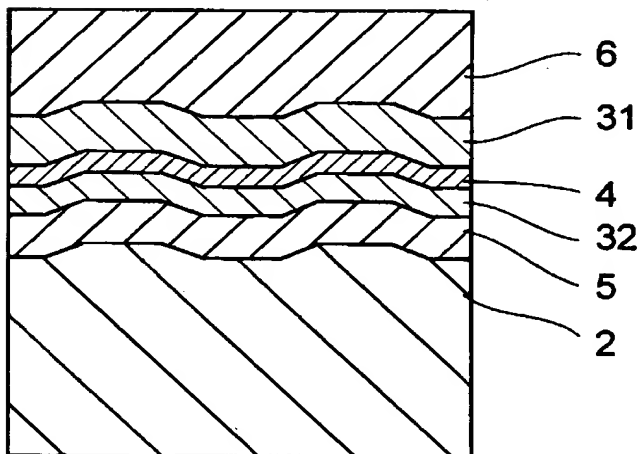
【図 3】



↑
記録再生光

【図 4】

記録再生光
↓



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微小記録マークが形成される相変化型光記録媒体において、形状および寸法の安定した微小記録マークの形成を可能にする。また、形状および寸法の安定した微小記録マークの熱的安定性を向上させ、信頼性の高い相変化型光記録媒体を提供する。

【解決手段】 相変化型の記録層を有し、この記録層に形成される記録マークの最短長さが350nm以下であり、この記録層が、主成分としてSbを含有する光記録媒体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-185496
受付番号	50000771697
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成12年 6月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月20日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名	ティーディーケイ株式会社